

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004097

International filing date: 09 March 2005 (09.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-076098  
Filing date: 17 March 2004 (17.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

05.4.2005

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月17日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-076098  
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2004-076098]

出願人 京セラ株式会社  
Applicant(s):

2004年12月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願  
【整理番号】 0000332821  
【提出日】 平成16年 3月17日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 41/08  
【発明者】  
【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場  
内  
【氏名】 岡村 健  
【発明者】  
【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内  
【氏名】 坂上 勝伺  
【特許出願人】  
【識別番号】 000006633  
【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地  
【氏名又は名称】 京セラ株式会社  
【代表者】 西口 泰夫  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005337  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

少なくとも1つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、内部電極を構成する金属の熱膨張係数を $\alpha_1$ 、外部電極を構成する金属の熱膨張係数を $\alpha_2$ としたとき、熱膨張係数の比 $(\alpha_1 / \alpha_2)$ が0.9以上1未満であることを特徴とする積層型圧電素子。

## 【請求項2】

少なくとも1つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、内部電極と外部電極の接合部に中間層を設けることを特徴とする積層型圧電素子。

## 【請求項3】

前記内部電極を構成する金属組成物が、前記外部電極を構成する金属組成物の主成分を80質量%以上100質量%未満含んでいることを特徴とする請求項1または2記載の積層型圧電素子。

## 【請求項4】

前記中間層が前記内部電極を構成する金属組成物と前記外部電極を構成する金属組成物からなることを特徴とする請求項2または3記載の積層型圧電素子。

## 【請求項5】

前記中間層の熱膨張係数を $\alpha_3$ としたとき、 $\alpha_1 < \alpha_3 < \alpha_2$ であることを特徴とする請求項2乃至4のいずれかに記載の積層型圧電素子。

## 【請求項6】

前記中間層の組成が前記内部電極中の金属組成から外部電極中の金属組成へと傾斜的に変化していることを特徴とする請求項2乃至5のいずれかに記載の積層型圧電素子。

## 【請求項7】

前記内部電極中及び前記外部電極中の金属組成物がVII族金属および/またはIb族金属を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の積層型圧電素子。

## 【請求項8】

前記内部電極中のVII族金属の含有量をM1(質量%)、Ib族金属の含有量をM2(質量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足することを特徴とする請求項7記載の積層型圧電素子。

## 【請求項9】

前記内部電極中のVII族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項7または8記載の積層型圧電素子。

## 【請求項10】

前記内部電極中のVII族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項7乃至9のいずれかに記載の積層型圧電素子。

## 【請求項11】

前記内部電極中のVII族金属がNiであることを特徴とする請求項7乃至9のいずれかに記載の積層型圧電素子。

## 【請求項12】

前記内部電極中のIb族金属がCuであることを特徴とする請求項7乃至9のいずれかに記載の積層型圧電素子。

## 【請求項13】

前記内部電極中に金属組成物とともに無機組成物を添加したことを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の積層型圧電素子。

**【請求項14】**

前記無機組成物が $PbZrO_3$ — $PbTiO_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項13記載の積層型圧電素子。

**【請求項15】**

前記圧電体がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の積層型圧電素子。

**【請求項16】**

前記圧電体が $PbZrO_3$ — $PbTiO_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項15記載の積層型圧電素子。

**【請求項17】**

前記積層体の焼成温度が900℃以上1000℃以下であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の積層型圧電素子。

**【請求項18】**

噴射孔を有する収納容器と、該収納容器に収納された請求項1乃至17のいずれかに記載の積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする噴射装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層型圧電素子およびこれを用いた噴射装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層型圧電素子および噴射装置に関し、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、ならびに燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子に用いられる積層型圧電素子および噴射装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、積層型圧電素子としては、圧電体と電極を交互に積層した積層型圧電アクチュエータが知られている。積層型圧電アクチュエータには、同時焼成タイプと、圧電磁器と内部電極板を交互に積層したスタックタイプの2種類に分類されており、低電圧化、製造コスト低減の面から考慮すると、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータが薄層化に対して有利であることと、耐久性に対して有利であることから、優位性を示しつつある。

【0003】

図1は、従来の積層型圧電素子を示すもので、圧電体11と内部電極12が交互に積層されているが、内部電極12は圧電体11主面全体には形成されておらず、いわゆる部分電極構造となっている。この部分電極構造の内部電極12を左右互い違いに積層することで、積層型電子部品の側面に形成された外部電極15に内部電極12を一層おきに交互に接続することができる。セラミックグリーンシートに内部電極ペーストを所定の電極構造となるパターンで印刷し、この内部電極ペーストが塗布されたグリーンシートを複数積層して得られた積層成形体を作製し、これを焼成することによって、積層体を作製していた（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

このような積層型圧電素子は、圧電体11と内部電極12が交互に積層されて柱状積層体13が形成され、その積層方向における両端面には不活性層14が積層されている。内部電極12は、その一方の端部が左右交互に外部電極15と左右各々一層起きに導通するように形成されている。積層型圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極15にさらにリード線を半田により接続固定されていた。

【0005】

また、内部電極としては、銀とパラジウムの合金が用いられ、さらに、圧電体と内部電極を同時焼成するために、内部電極の金属組成は、銀70質量%、パラジウム30質量%にして用いていた（例えば、特許文献2参照）。

【0006】

このように、銀のみの金属組成からなる内部電極ではなく、パラジウムを含む銀・パラジウム合金含有の金属組成からなる内部電極を用いるのは、パラジウムを含まない銀のみの組成では、一対の対向する電極間に電位差を与えた場合、その一対の電極のうちの正極から負極へ電極中の銀が素子表面を伝わって移動するという、いわゆるシルバー・マイグレーション現象が生じるからである。この現象は、高温、高湿の雰囲気中で、著しく発生していた。

【0007】

また、近年においては、小型の圧電アクチュエータで大きな圧力下において大きな変位量を確保するため、より高い電界を印加し、長時間連続駆動させることが行われている。

【特許文献1】特開昭61-133715号公報

【特許文献2】実開平1-130568号公報

【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかしながら、アクチュエータは通常の積層型電子部品と異なり、通電に伴い圧電体磁器が変形する特徴がある。即ち駆動回数と圧電体磁器変形回数が同じである。そのため、内部電極と外部電極とが駆動中でも強固に結合することが求められているが、連続駆動回数が増加すると素子温度が上昇し、熱膨張係数の差に起因した内部電極と外部電極との密着不良が生じて連続駆動中にはがれたり断線することで、実行変位量が小さくなる問題や、さらには、はがれた部分がスパークして破壊する問題があった。

## 【0009】

また、外部電極と内部電極との接続箇所が、変位中に断線することは、変位量が駆動中に変化することになり、電圧制御する電源に対する負荷変動が生じ、電源に負担をかける問題が生じていた。さらには、変位量の変化率が大きいと、変位量自体が急激に劣化するだけでなく、素子温度上昇が放熱量を上回ると熱暴走現象が生じて素子が破壊する問題があった。

## 【0010】

また、素子温度上昇を抑制するために、比抵抗の小さい内部電極が求められていた。しかしながら、銀-パラジウム合金の比抵抗値は、その組成比によって銀、またはパラジウム単体の比抵抗よりも著しく高い抵抗となり、銀70質量%、パラジウム30質量%の銀-パラジウム合金の組成では、パラジウム単体の1.5倍の抵抗になるという問題があった。しかも、内部電極の焼結密度が低くなれば、さらに高い抵抗になった。

## 【0011】

本発明は、高電圧、高圧力下で圧電アクチュエータを長期間連続駆動させた場合でも、変位量が変化することなく、耐久性に優れた積層型圧電素子および噴射装置を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明の積層型圧電素子は、少なくとも1つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、内部電極を構成する金属の熱膨張係数を $\alpha_1$ 、外部電極を構成する金属の熱膨張係数を $\alpha_2$ としたとき、熱膨張係数の比 $(\alpha_1 / \alpha_2)$ が0.9以上1未満であることを特徴とする。

## 【0013】

また、本発明の積層型圧電素子は、少なくとも1つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、内部電極と外部電極の接合部に中間層を設けることを特徴とする。

さらに、前記内部電極を構成する金属組成物が、前記外部電極を構成する金属組成物の主成分を80質量%以上100質量%未満含んでいることを特徴とする。

## 【0014】

さらに、前記中間層が前記内部電極を構成する金属組成物と前記外部電極を構成する金属組成物からなることを特徴とする。

## 【0015】

さらに、前記中間層の熱膨張係数を $\alpha_3$ としたとき、 $\alpha_1 < \alpha_3 < \alpha_2$ であることを特徴とする。

## 【0016】

さらに、前記中間層の組成が前記内部電極中の金属組成から外部電極中の金属組成へと傾斜的に変化していることを特徴とする。

## 【0017】

さらに、前記内部電極中及び前記外部電極中の金属組成物がVII族金属および/ま

たはIb族金属を主成分とすることを特徴とする。

【0018】

さらに、前記内部電極中のVII族金属の含有量をM1（質量%）、Ib族金属の含有量をM2（質量%）としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足することを特徴とする。

【0019】

さらに、前記内部電極中のVII族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする。

【0020】

さらに、前記内部電極中のVII族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする。

【0021】

さらに、前記内部電極中のVII族金属がNiであることを特徴とする。

【0022】

さらに、前記内部電極中のIb族金属がCuであることを特徴とする。

【0023】

さらに、前記内部電極中に金属組成物とともに無機組成物を添加したことを特徴とする。

【0024】

さらに、前記無機組成物が $PbZrO_3 - PbTiO_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とする。

【0025】

さらに、前記圧電体がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする。

【0026】

さらに、前記圧電体が $PbZrO_3 - PbTiO_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする。

【0027】

さらに、前記積層体の焼成温度が900°C以上1000°C以下であることを特徴とする。

【0028】

また、本発明の噴射装置は、噴射孔を有する収納容器と、該収納容器に収納された積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0029】

このように、本発明の積層型圧電素子によれば、少なくとも1つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一对の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、内部電極を構成する金属の熱膨張係数を $\alpha_1$ 、外部電極を構成する金属の熱膨張係数を $\alpha_2$ としたとき、熱膨張係数の比 $(\alpha_1 / \alpha_2)$ が0.9以上1未満とすることにより、積層型圧電素子を連続駆動させても、内部電極と外部電極の熱膨張係数の差が小さいので、素子の連続駆動回数が増加して素子温度が上昇しても、内部電極と外部電極との間で密着不良が生じて、連続駆動中のはがれや断線を抑制でき、実行変位量が小さくなる問題や、さらには、はがれた部分がスパークして破壊する問題も防止でき、装置の誤作動がなくなり、さらに、熱暴走のない優れた耐久性を有することができる。

【0030】

また、本発明の積層型圧電素子は、少なくとも1つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一对の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子にお

いて、内部電極と外部電極の接合部に中間層を設けることにより、内部電極と外部電極の熱膨張差から生じる応力を緩和することができ、電極はがれを防止して、駆動中の耐久性を向上させることができる。

#### 【0031】

さらに、本発明の積層型圧電素子は、前記内部電極を構成する金属組成物が、前記外部電極を構成する金属組成物の主成分を80質量%以上100質量%未満含んでいることにより、内部電極中の金属部分と外部電極中の金属部分とが相互拡散して、内部電極と外部電極との間に極めて強い密着強度を発生することができる。そのため、内部電極と外部電極との間に熱膨張の差が生じても剥離することができない。さらに、前記外部電極を構成する金属組成物の主成分を80質量%以上100質量%未満含んでいることにより、内部電極と外部電極との間で新たな金属間化合物が形成されることがないので、積層型圧電素子を駆動した際に応力破壊の起点となる組成不均一箇所の形成を防止することができる。このことで、装置の誤作動がなくなり、さらに、熱暴走のない優れた耐久性を有することができる。

#### 【0032】

さらに、本発明の積層型圧電素子は、前記中間層が前記内部電極を構成する金属組成物と前記外部電極を構成する金属組成物からなる成分で構成されていることにより、新たな金属間化合物あるいはガラス質が形成されず、応力破壊の起点となる硬くてもろい箇所の形成を防止することができる。

#### 【0033】

さらに、本発明の積層型圧電素子は、中間層の熱膨張係数を $\alpha_3$ としたとき、 $\alpha_1 < \alpha_3 < \alpha_2$ であることにより、内部電極と外部電極の熱膨張差に起因する応力を中間層が緩和することができるので、電極はがれを防止して、耐久性をより優れたものにすることができる。

#### 【0034】

さらに、本発明の積層型圧電素子は、前記中間層の組成が内部電極中の金属組成から外部電極中の金属組成へと傾斜的に変化していることにより、内部電極と外部電極の熱膨張差に起因する応力を中間層の一点に集中させずに緩和することができるので、電極はがれを防止し、内部電極と外部電極との密着強度を向上させて、耐久性をさらに優れたものにすることができる。

#### 【0035】

さらに、前記内部電極中及び前記外部電極中の金属組成物がVII族金属および/またはIb族金属を主成分とすることにより、積層型圧電素子を連続駆動させても、シルバー・マイグレーション現象を防ぐことができるため、前記内部電極間の絶縁破壊を防ぐことができる。

#### 【0036】

さらに、前記内部電極中のVII族金属の含有量をM1(質量%)、Ib族金属の含有量をM2(質量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足することにより、前記内部電極の比抵抗を小さくできるため、積層型圧電素子を長時間連続駆動させても、前記内部電極部の発熱を抑制することができる。併せて、積層型圧電素子の温度上昇を抑制できるため、素子変位量を安定化することができる。

#### 【0037】

さらに、前記VII族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることにより、前記内部電極の原料として、合金原料および混合粉原料のいずれでも使用することができる。

#### 【0038】

さらに、前記VII族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることにより、耐熱性および耐酸化性に優れた前記内部電極を形成できる。

## 【0039】

さらに、前記VII族金属がNiであることにより、駆動時の変位によって生じる応力を緩和することができるとともに、耐熱性に優れた前記内部電極を形成できる。

## 【0040】

さらに、前記Ib族金属がCuであることにより、駆動時の変位によって生じる応力を緩和することができるとともに、熱伝導性に優れた前記内部電極を形成できる。

## 【0041】

さらに、前記内部電極中に金属組成物とともに無機組成物を添加することにより、前記内部電極と前記圧電体の界面の密着強度が増大するため、前記内部電極と前記圧電体の界面における剥離を抑制することができる。

## 【0042】

さらに、前記圧電体がPbZrO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub>からなるペロブスカイト型酸化物を主成分としたことにより、前記圧電体と前記内部電極を同時焼成することができるため、焼成工程を短縮でき、併せて、前記内部電極の比抵抗を小さくできる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0043】

図1は本発明の積層型圧電素子の一実施例を示すもので、(a)は斜視図、(b)は圧電体層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図である。

## 【0044】

本発明の積層型圧電素子は、図1に示すように、圧電体11と内部電極12とを交互に積層してなる積層体13の一対の対向側面において、内部電極12が露出した端部と、一層おきに電気的に導通する外部電極15が接合されている。また、積層体13の積層方向の両端の層には圧電体11で形成された不活性層を積層している。ここで、本発明の積層型圧電素子を積層型圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極15にリード線を半田により接続固定し、前記リード線を外部電圧供給部に接続すればよい。

## 【0045】

圧電体11間には内部電極12が配されているが、この内部電極12は銀-パラジウム等の金属材料で形成しているので、内部電極12を通じて各圧電体11に所定の電圧を印加し、圧電体11を逆圧電効果による変位を起こさせる作用を有する。

## 【0046】

これに対して、不活性層14は内部電極12が配されていない複数の圧電体11の層であるため、電圧を印加しても変位を生じない。

## 【0047】

そして本発明の積層型圧電素子では、少なくとも1つの圧電体11と複数の内部電極12とを交互に積層してなる積層体13を有し、該積層体の側面に前記内部電極12が一層おきに交互に接続された一対の外部電極15を具備し、該外部電極15に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、内部電極12を構成する金属元素の熱膨張係数を $\alpha_1$ 、外部電極15を構成する金属の熱膨張係数を $\alpha_2$ としたとき、熱膨張係数の比( $\alpha_1/\alpha_2$ )が0.9以上1未満としてある。

## 【0048】

これは、上記熱膨張係数の比( $\alpha_1/\alpha_2$ )が0.9より小さくなると、内部電極12中金属の熱膨張係数と外部電極15中金属の熱膨張係数との差が大きくなりすぎるために、素子の連続駆動回数が増加して素子温度が上昇すると、内部電極12と外部電極15との接合部で密着不良が生じて、積層型圧電素子の実効変位量が小さくなったり、連続駆動中に各電極にはがれが生じたり、内部電極12と外部電極15の接合部に断線が発生するからである。一方、熱膨張係数の比( $\alpha_1/\alpha_2$ )が1以上になると、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極12の熱膨張に加え、圧電磁器自体が寸法変化するため、内部電極12と外部電極15の接合部にかかる負荷が大きくなる。そのため、積層型圧電素子の耐久性が落ちたり、実効変位量が小さくなるとともに、連続駆動中に上述したようなはがれや断線が発生するからである。

## 【0049】

即ち、熱膨張係数の比 ( $\alpha_1 / \alpha_2$ ) が 0.9 以上 1 未満とすることで、積層型圧電素子の実行変位量が小さくなる問題や、はがれた部分がスパークして破壊する問題も防止できる。併せて、装置の誤作動がなくなり、熱暴走のない優れた耐久性を有することができる。

## 【0050】

上記に示したような本発明の積層型圧電素子において、熱膨張係数の比 ( $\alpha_1 / \alpha_2$ ) が 0.9 以上 1 未満とするために以下のようにすればよい。

## 【0051】

これまで、積層型熱電素子を作製するためには、圧電体 11 と内部電極 12 を交互に積層した後、同時焼成して圧電磁器と内部電極 12 を焼結させて、その後、外部電極 15 を設けていた。この際、圧電体 11 と内部電極 12 を同時に焼結させるために、内部電極 12 材料として、銀単体よりも焼結温度が高く、パラジウムや白金単体よりも焼結温度が低い特徴をもつ銀とパラジウムの合金金属を内部電極 11 材料に用いていた。一方、外部電極 15 としては、圧電体 11 と内部電極 12 を同時焼成させた温度よりも低い温度で形成するために、銀にガラスフリットを添加した銀ペーストを印刷して焼成していた。しかしながら、これらの内部電極 12 と外部電極 15 の金属材料の不一致は、熱膨張の差を発生させて素子の耐久性の低下を生じていた。即ち、熱膨張係数の比 ( $\alpha_1 / \alpha_2$ ) で表すと、0.9 よりも小さいものであった。

## 【0052】

これに対して、本発明では熱膨張係数の比 ( $\alpha_1 / \alpha_2$ ) を 0.9 以上 1 未満とするために、熱膨張係数の近い電極材料で内部電極 12 と外部電極 15 を構成したり、熱膨張係数の近い無機化合物を内部電極 12 と外部電極 15 に添加する必要がある。特にこれらの電極中の金属と無機化合物を均一分散させずに、内部電極 12 金属と外部電極 15 金属が接合する箇所には金属成分が偏在するようにすると、内部電極抵抗を小さくして素子温度の上昇を抑制することに効果的である。そのためには、外部電極 15 の焼成時において、最大焼成温度からの降温速度を遅くする方法がある。具体的には、降温速度を 600°C/時以下にすればよく、好ましくは 300°C/時以下にすればよい。そして、素子の耐久性を高くするには、好ましくは、熱膨張係数の比 ( $\alpha_1 / \alpha_2$ ) を 0.95 以上 1 未満に、より好ましくは、熱膨張係数の比 ( $\alpha_1 / \alpha_2$ ) を 0.97 以上 1 未満とすることで達成できる。

## 【0053】

また、本発明の積層型圧電素子は、図 2 に示すように、少なくとも 1 つの圧電体 11 と複数の内部電極 12 とを交互に積層してなる積層体 13 を有し、該積層体 13 の側面に内部電極 12 が一層おきに交互に接続された一対の外部電極 15 を具備し、該外部電極 15 に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、内部電極 12 と外部電極 15 の接合部に中間層 20 を設けなければならない。

## 【0054】

これは、例えば、スパッタリング等の薄膜作製技術で外部電極 15 を形成すると、中間層を形成できないので、内部電極 12 と外部電極 15 の熱膨張差に起因する応力が内部電極 12 と外部電極 15 とに接合部に集中し、積層型圧電素子を駆動した場合、内部電極 12 と外部電極 15 との接合部で破断して、破断面でスパークしたり、素子の駆動が停止しやすくなる。

## 【0055】

一方、中間層 20 を形成するには、外部電極 15 を焼き付けにより形成して、内部電極 12 と外部電極 15 に含まれる金属成分を相互拡散させればよい。

## 【0056】

具体的には、内部電極焼成温度よりも低い温度で外部電極中に液相が形成できるように低融点ガラスフリットを添加した外部電極ペーストを焼き付ける手法である。しかし、上記手法のみでは中間層 20 を形成できないので、さらに、外部電極 15 を構成する金属の

酸化物を外部電極ペーストに添加し、液相中における外部電極金属の分散を促進させればよい。これによって、外部電極15の焼結を進行させると同時に、外部電極15と接する内部電極12中に液相を介して内部電極と外部電極との接合部に中間層20を形成することができる。この際、外部電極ペーストに添加するものとして、外部電極15を構成する金属酸化物のみであっても良いが、液相を低温で形成させるために、他のガラス成分との混合、あるいはあらかじめガラスフリット成分として外部電極を構成する金属の酸化物を添加することが好ましい。

#### 【0057】

また、中間層20の形成を確認する方法は、顕微鏡によっても良いが、好ましくはSEMによって確認することができる。

#### 【0058】

尚、内部電極12を構成する金属元素の熱膨張係数を $\alpha_1$ 、外部電極15を構成する金属の熱膨張係数を $\alpha_2$ としたとき、熱膨張係数の比( $\alpha_1/\alpha_2$ )が0.9以上1未満であり、かつ内部電極12と外部電極15の接合部に中間層20を設けることで、耐久性の極めて優れた積層型圧電素子となる。

#### 【0059】

このとき、内部電極12を構成する金属組成物の80質量%以上が外部電極15を構成する金属組成物の主成分であることにより、内部電極12中の金属部分と外部電極15中の金属部分とが相互拡散することができると同時に、新たな金属間化合物や合金が形成されないため、内部電極12と外部電極15の接合部において、応力破壊の起点となる組成不均一箇所の形成を防止することができる。これにより、装置の誤作動がなくなり、さらに、熱暴走のない優れた耐久性を有することができる。一方、内部電極12の金属組成物を外部電極15の金属組成物の主成分を80質量%未満で構成すると、内部電極12と外部電極15との間で新たな金属間化合物や合金が形成され、該形成部が硬くもろくなる問題が生じる場合がある。特に積層型圧電素子は駆動により寸法が変化する素子であるから、寸法変化に伴い、外部電極15と内部電極12の接合部に応力が負荷される。この接合部に硬くもろい金属間化合物や合金が形成されると、素子の変形が伴う連続駆動中に上述したようなはがれや断線が発生する場合がある。一方、外部電極15を構成する金属組成物の主成分のみで内部電極12を構成すると、相互拡散により中間層20を形成できない。そのため、内部電極12と外部電極15の接合部に応力緩和層が形成されないので、連続駆動時に積層型圧電素子が変位した際、耐久性を有することができない。

#### 【0060】

尚、素子の耐久性を高くするには、好ましくは、内部電極12を構成する金属組成物の85質量%以上が外部電極15を構成する金属組成物の主成分であること、より好ましくは、90質量%以上、さらに好ましくは、95質量%とすることで達成できる。

#### 【0061】

また、本発明の積層型圧電素子は、中間層20を内部電極12を構成する金属成分と外部電極15を構成する金属成分からなる成分で構成することが好ましい。これにより、内部電極12と外部電極15が相互拡散して極めて強い密着強度を有することができる。さらに、内部電極12を焼成するときの雰囲気と、外部電極15を焼成する時の雰囲気を同一にすることができるので、焼成雰囲気変化に伴う、電極構成金属の酸化還元反応等の化学反応を防止することができる。そのため、内部電極12と外部電極15との間で密着不良が生じて連続駆動中に上述したようなはがれや断線を抑制でき、装置の誤作動がなくなり、さらに、熱暴走のない優れた耐久性を有することができる。

#### 【0062】

ここで、中間層20にガラス質等の無機化合物が存在すると内部電極12と外部電極15との熱膨張差に起因する応力が中間層20に集中するため、金属よりも硬くてもろい無機化合物が破壊の起点となるため、素子の変形が伴う連続駆動中に上述したようなはがれや断線が発生する場合がある。

#### 【0063】

中間層20を内部電極12を構成する金属成分と外部電極15を構成する金属成分からなる成分で構成するには、外部電極形成時に、外部電極酸化物が加わった液相を形成させて内部電極金属と外部電極金属間に金属成分を選択的に結晶成長させ、中間層20外部に液相成分を追い出して中間層20を形成させる。そのためには、外部電極焼成温度を保持する時には液相を形成し、冷却段階では中間層20内に無機化合物を残留させないことが求められるが、ガラスフリットに外部電極酸化物を添加することで、焼成冷却時に外部電極酸化物の金属成分が中間層20に取り込まれ、液相が中間層20周辺でガラス層として析出することができる。このとき、冷却速度が速いと外部電極酸化物の金属成分が中間層20に取り込まれるよりも先に、酸化物のまま中間層20内に形成されてしまうので、焼成保持温度から600℃までの冷却速度を500℃/時間よりも遅くすればよい。

#### 【0064】

また、本発明の積層型圧電素子は、前記中間層20の熱膨張係数を $\alpha_3$ としたとき、 $\alpha_3$ が $\alpha_1$ および $\alpha_2$ よりも大きくても小さくても素子駆動中の応力が中間層20に集中して破断する。さらに、 $\alpha_2 < \alpha_3 < \alpha_1$ であると、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極12の熱膨張に加え、圧電磁器自体が寸法変化するため、内部電極12と外部電極15の接合部分にかかる負荷が大きくなり、耐久性が落ちたり、実効変位量が小さくなったり、連続駆動中にはがれたり断線することが発生する。そこで、 $\alpha_1 < \alpha_3 < \alpha_2$ であることにより、内部電極12と外部電極15が相互拡散して極めて強い密着強度を発生することができる上に、内部電極と外部電極との熱膨張差に起因する応力が中間層全体に集中するため、応力の1点集中をさけることができ、内部電極12と外部電極15との間で密着不良が生じて連続駆動中に上述したようなはがれや断線を抑制でき、装置の誤作動がなくなり、さらに、熱暴走のない優れた耐久性を有することができる。中間層20の熱膨張係数は、SEM観察中に観察箇所の温度を計測しながら加熱して、温度と中間層20の寸法を計測することで測定できる。あるいは、同一組成の試料を別途作製して熱膨張係数を求める 것도できる。

#### 【0065】

また、本発明の積層型圧電素子は、前記中間層20の組成が内部電極12中の金属組成から外部電極15中の金属組成へと傾斜的に変化していることが好ましい。これにより、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極12の熱膨張に加え、圧電磁器自体が寸法変化しても、内部電極12と中間層20、及び外部電極15と中間層20との間における応力集中を抑制し、中間層20全体で応力を吸収することができるので、内部電極12と外部電極15との間の密着不良による連続駆動中のはがれや断線を抑制でき、装置の誤作動がなくなり、さらに、熱暴走のない優れた耐久性を有することができる。そのためには、外部電極を素子に装着する場合、熱処理することが必要である。特に内部電極の金属組成と外部電極の金属組成が相互拡散してかつ均一組成になることを抑制するために、内部電極の金属組成と外部電極の金属組成での融点あるいは液相線よりも低い温度で熱処理することが必要である。好ましくは、融点あるいは液相線の絶対温度の50%から95%の温度、さらに好ましくは80%から95%の温度で熱処理することで、前記中間層20の組成が内部電極12中の金属組成から外部電極15中の金属組成へと傾斜的に変化させることができる。

#### 【0066】

さらに、内部電極12中及び前記外部電極中の金属組成物がVII族金属および/またはIb族金属を主成分とすることが望ましい。これは、上記の金属組成物は高い耐熱性を有するため、焼成温度の高い圧電体11と内部電極12を同時焼成することも可能である。

#### 【0067】

さらに、内部電極12中の金属組成物がVII族金属の含有量をM1(質量%)、Ib族金属の含有量をM2(質量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足する金属組成物を主成分とすることが好ましい。これは、VII族金属が15質量%を超えると、内部電極12の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素

子を連続駆動させた場合、内部電極12が発熱する場合があるからである。また、内部電極2中のIb族金属の圧電体11へのマイグレーションを抑制するために、VIII族金属が0.001質量%以上15質量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、0.1質量%以上10質量%以下が好ましい。また、熱伝導に優れ、より高い耐久性を必要とする場合は0.5質量%以上9.5質量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は2質量%以上8質量%がさらに好ましい。

#### 【0068】

ここで、Ib族金属が85質量%未満になると、内部電極12の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極12が発熱する場合があるからである。また、内部金属12中のIb族金属の圧電体11へのマイグレーションを抑制するために、Ib族金属が85質量%以上99.999質量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、90質量%以上99.9質量%が好ましい。また、より高い耐久性を必要とする場合は90.5質量%以上99.5質量%がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は92質量%以上98質量%がさらに好ましい。

#### 【0069】

上記の内部電極12中の金属成分の質量%を示すVIII族金属、Ib族金属はEPMA (Electron Probe Micro Analysis) 法等の分析方法で特定できる。

#### 【0070】

さらに、本発明の内部電極12中の金属成分は、VIII族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることが好ましい。これは、近年における合金粉末合成技術において量産性に優れた金属組成であるからである。

#### 【0071】

さらに、内部電極12中の金属成分は、VIII族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることが好ましい。これにより、耐熱性に優れ、比抵抗の小さな内部電極12を形成できる可能性がある。

。

#### 【0072】

さらに、内部電極12中の金属成分は、VIII族金属がNiであることが好ましい。これにより、耐熱性に優れた内部電極12を形成できる可能性がある。

#### 【0073】

さらに、内部電極12中の金属成分は、Ib族金属がCuであることが好ましい。これにより、耐熱性および熱伝導性に優れた内部電極12を形成できる可能性がある。

#### 【0074】

さらに、内部電極12中には、金属組成物とともに無機組成物を添加することが好ましい。これにより、内部電極12と圧電体11を強固に結合できる可能性があり、前記無機組成物がPbZrO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub>からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。

#### 【0075】

さらに、圧電体11がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。これは、例えば、チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)を代表とするペロブスカイト型圧電セラミックス材料等で形成されると、その圧電特性を示す圧電歪み定数d<sub>33</sub>が高いことから、変位量を大きくすることができ、さらに、圧電体11と内部電極12を同時に焼成することもできる。上記に示した圧電体11としては、圧電歪み定数d<sub>33</sub>が比較的高いPbZrO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub>からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。

#### 【0076】

さらに、焼成温度が900℃以上1000℃以下であることが好ましい。これは、焼成

温度が900℃以下では、焼成温度が低いため焼成が不十分となり、緻密な圧電体11を作製が困難になる。また、焼成温度が1000℃を超えると、焼成時の内部電極12の収縮と圧電体11の収縮のずれから起因した応力が大きくなり、積層型圧電素子の連続駆動時にクラックが発生する可能性があるからである。

【0077】

次に、本発明の積層型圧電素子の製法を説明する。

【0078】

本発明の積層型圧電素子は、まず、 $PbZrO_3$ — $PbTiO_3$ 等からなるペロブスカイト型酸化物の圧電セラミックスの仮焼粉末と、アクリル系、ブチラール系等の有機高分子から成るバインダーと、DOP(フタル酸ジオチル)、DBP(フタル酸ジブチル)等の可塑剤とを混合してスラリーを作製し、該スラリーを周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等のテープ成型法により圧電体11となるセラミックグリーンシートを作製する。

【0079】

次に、銀一パラジウム等の内部電極を構成する金属粉末にバインダー、可塑剤等を添加混合して導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって1~40μmの厚みに印刷する。

【0080】

そして、上面に導電性ペーストが印刷されたグリーンシートを複数積層し、この積層体について所定の温度で脱バインダーを行った後、900~1200℃で焼成することによって積層体13が作製される。

【0081】

このとき、不活性層14の部分のグリーンシートに、銀一パラジウム等の内部電極を構成する金属粉末を添加したり、不活性層14の部分のグリーンシートを積層する際に、銀一パラジウム等の内部電極を構成する金属粉末やその他の焼結助剤を、グリーンシートを構成する無機化合物、バインダー、および可塑剤からなるスラリーに混合してグリーンシート上に印刷することで、不活性層14とその他の部分の焼結時の収縮挙動ならびに収縮率を一致させることができるので、緻密な積層体を形成することができる。

【0082】

尚、積層体13は、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複数の圧電体11と複数の内部電極12とを交互に積層してなる積層体13を作製できれば、どのような製法によって形成されても良い。

【0083】

その後、積層型圧電素子の側面に端部が露出する内部電極12と端部が露出しない内部電極12とを交互に形成して、端部が露出していない内部電極12と外部電極15間の圧電体部分に溝を形成して、この溝内に、圧電体11よりもヤング率の低い、樹脂またはゴム等の絶縁体を形成する。ここで、前記溝は内部ダイシング装置等で積層体13の側面に形成される。

【0084】

外部電極15は構成する導電材はアクチュエータの伸縮によって生じる応力を十分に吸収するという点から、ヤング率の低い銀、若しくは銀が主成分の合金が望ましい。

【0085】

ガラス粉末に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製し、これをシート状に成形し、乾燥した(溶媒を飛散させた)シートの生密度を6~9g/cm<sup>3</sup>に制御し、このシートを、柱状積層体13の外部電極形成面に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点(965℃)以下の温度で、且つ焼成温度(℃)の4/5以下の温度で焼き付けを行うことにより、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極15を形成することができる。

【0086】

なお、前記銀ガラス導電性ペーストの焼き付け温度は、ネック部を有効的に形成し、銀ガラス導電性ペースト中の銀と内部電極12を拡散接合させ、また、外部電極15中の空隙を有効に残存させ、さらには、外部電極15と柱状積層体13側面とを部分的に接合させるという点から、550～700℃が望ましい。また、銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分の軟化点は、500～700℃が望ましい。

#### 【0087】

焼き付け温度が700℃より高い場合には、銀ガラス導電性ペーストの銀粉末の焼結が進みすぎ、有効的な3次元網目構造をなす多孔質導電体を形成することができず、外部電極15が緻密になりすぎてしまい、結果として外部電極15のヤング率が高くなりすぎ駆動時の応力を十分に吸収することができずに外部電極15が断線してしまう可能性がある。好ましくは、ガラスの軟化点の1.2倍以内の温度で焼き付けを行った方がよい。

#### 【0088】

一方、焼き付け温度が550℃よりも低い場合には、内部電極12端部と外部電極15の間で十分に拡散接合がなされないために、ネック部が形成されず、駆動時に内部電極12と外部電極15の間でスパークを起こしてしまう可能性がある。

#### 【0089】

なお、銀ガラス導電性ペーストのシートの厚みは、圧電体11の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、アクチュエータの伸縮に追従するという点から、50μm以下がよい。

#### 【0090】

次に、外部電極15を形成した積層体13をシリコーンゴム溶液に浸漬するとともに、シリコーンゴム溶液を真空脱気することにより、積層体13の溝内部にシリコーンゴムを充填し、その後シリコーンゴム溶液から積層体13を引き上げ、積層体13の側面にシリコーンゴムをコーティングする。その後、溝内部に充填、及び柱状積層体13の側面にコーティングした前記シリコーンゴムを硬化させることにより、本発明の積層型圧電素子が完成する。

#### 【0091】

そして、外部電極15にリード線を接続し、該リード線を介して一対の外部電極15に0.1～3kV/mmの直流電圧を印加し、積層体13を分極処理することによって、本発明の積層型圧電素子を利用した積層型圧電アクチュエータが完成し、リード線を外部の電圧供給部に接続し、リード線及び外部電極15を介して内部電極12に電圧を印加させれば、各圧電体11は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。

#### 【0092】

さらに、外部電極15の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材を形成してもよい。この場合には、外部電極15の外面に導電性補助部材を設けることによりアクチュエータに大電流を投入し、高速で駆動させる場合においても、大電流を導電性補助部材に流すことができ、外部電極15に流れる電流を低減できるという理由から、外部電極15が局所発熱を起こし断線することを防ぐことができ、耐久性を大幅に向上させることができる。さらには、導電性接着剤中に金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を埋設しているため、前記導電性接着剤にクラックが生じるのを防ぐことができる。

#### 【0093】

金属のメッシュとは金属線を編み込んだものであり、メッシュ状の金属板とは、金属板に孔を形成してメッシュ状にしたものという。

#### 【0094】

さらに、前記導電性補助部材を構成する導電性接着剤は銀粉末を分散させたポリイミド樹脂からなることが望ましい。即ち、比抵抗の低い銀粉末を、耐熱性の高いポリイミド樹脂に分散させることにより、高温での使用に際しても、抵抗値が低く且つ高い接着強度を維持した導電性補助部材を形成することができる。さらに望ましくは、前記導電性粒子は

フレーク状や針状などの非球形の粒子であることが望ましい。これは、導電性粒子の形状をフレーク状や針状などの非球形の粒子とすることにより、該導電性粒子間の絡み合いを強固にすることができる、該導電性接着剤のせん断強度をより高めることができるためである。

#### 【0095】

本発明の積層型圧電素子はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々の変更は可能である。

#### 【0096】

また、上記では、積層体13の対向する側面に外部電極15を形成した例について説明したが、本発明では、例えば隣設する側面に一対の外部電極を形成してもよい。

#### 【0097】

図3は、本発明の噴射装置を示すもので、収納容器31の一端には噴射孔33が設けられ、また収納容器31内には、噴射孔33を開閉することができるニードルバルブ35が収容されている。

#### 【0098】

噴射孔33には燃料通路37が連通可能に設けられ、この燃料通路37は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路37に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ35が噴射孔33を開放すると、燃料通路37に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

#### 【0099】

また、ニードルバルブ35の上端部は直径が大きくなっている、収納容器31に形成されたシリンダ39と摺動可能なピストン41となっている。そして、収納容器31内には、上記した圧電アクチュエータ43が収納されている。

#### 【0100】

このような噴射装置では、圧電アクチュエータ43が電圧を印加されて伸長すると、ピストン41が押圧され、ニードルバルブ35が噴射孔33を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ43が収縮し、皿バネ45がピストン41を押し返し、噴射孔33が燃料通路37と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

#### 【0101】

また、本発明は、積層型圧電素子および噴射装置に関するものであるが、上記実施例に限定されるものではなく、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、または、燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子以外であっても、圧電特性を用いた素子であれば、実施可能であることは言うまでもない。

#### 【実施例】

#### 【0102】

本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製した。

#### 【0103】

まず、チタン酸ジルコン酸鉛（ $PbZrO_3 - PbTiO_3$ ）を主成分とする圧電セラミックの仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み $150\mu m$ の圧電体11になるセラミックグリーンシートを作製した。

#### 【0104】

このセラミックグリーンシートの片面に、任意の組成比で形成された銀-パラジウム合金にバインダーを加えた導電性ペーストが、スクリーン印刷法により $3\mu m$ の厚みに形成されたシートを300枚積層し、 $1000^{\circ}C$ で焼成した。

#### 【0105】

次に、ダイシング装置により柱状積層体の側面の内部電極の端部に一層おきに深さ 50  $\mu\text{m}$ 、幅 50  $\mu\text{m}$  の溝を形成した。

【0106】

次に、平均粒径 2  $\mu\text{m}$  のフレーク状の銀粉末を 90 体積%と、残部が平均粒径 2  $\mu\text{m}$  のケイ素を主成分とする軟化点が 640 ℃の非晶質のガラス粉末 10 体積%との混合物に、バインダーを銀粉末とガラス粉末の合計質量 100 質量部に対して 8 質量部添加し、十分に混合して銀ガラス導電性ペーストを作製した。このようにして作製した銀ガラス導電性ペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た。このシートの生密度をアルキメデス法にて測定したところ、6.5 g/cm<sup>3</sup> であった。

【0107】

次に、前記銀ガラスペーストのシートを積層体 13 の外部電極 15 面に転写し、650 ℃で 30 分焼き付けを行い、3 次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極 15 を形成した。なお、この時の外部電極 15 の空隙率は、外部電極 15 の断面写真を画像解析装置を用いて測定したところ 40% であった。

【0108】

その後、外部電極 15 にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極 15 にリード線を介して 3 kV/mm の直流電界を 15 分間印加して分極処理を行い、図 1 に示すような積層型圧電素子を作製した。

【0109】

(実施例 1) 上記の製法に加えて、内部電極 12 および外部電極 15 の金属組成を制御して作製された本発明の積層型圧電アクチュエータにおいて、積層型圧電アクチュエータの連続駆動前後における素子変位量の変化率を測定した。

【0110】

上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、170 V の直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に 45  $\mu\text{m}$  の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電アクチュエータを室温で 0 ~ +170 V の交流電圧を 150 Hz の周波数で印加して、1 × 10<sup>9</sup> 回まで連続駆動した試験を行った。

【0111】

また、内部電極 12 と外部電極 15 の熱膨張係数は、SEM により観察箇所の温度を計測しながら加熱して、温度と内部電極 12 と外部電極 15 の寸法を計測することで測定した。結果は表 1 に示すとおりである。

【表 1】

No	内部電極構成金属			熱膨張係数 $\alpha_1$ ( $\times 10^{-6}$ /deg)	外部電極構成金属			熱膨張係数 $\alpha_2$ ( $\times 10^{-6}$ /deg)	$\alpha_1 / \alpha_2$	初期電極主成分が内部電極を構成する割合(質量%)	初期状態の変位量(μm) → A	連続駆動後(1 × 10 <sup>9</sup> 回)最大変位量(μm) → B	初期状態に対する連続駆動後の変位量変化率(%) =  (A-B)/A  × 100
	Ag (質量%)	Pd (質量%)	Au (質量%)		Ag (質量%)	Pd (質量%)	Au (質量%)						
*1	100	0		17.0	70	30	0	15.4	1.1	100	45.0	内部電極と外部電極との熱膨張係数の差	—
*2	100	0		17.0	100	0	0	17.0	1.0	100	45.0	内部電極と外部電極との熱膨張係数の差	—
3	99.99	0.01		17.0	100	0	0	17.0	0.99997	100	45.0	44.7	0.7
4	99.9	0.1		17.0	100	0	0	17.0	0.9997	100	45.0	44.8	0.4
5	99	1		16.9	100	0	0	17.0	0.997	99	45.0	44.9	0.2
6	98	2		16.9	100	0	0	17.0	0.99	98	45.0	45.0	0.0
7	95	5		16.7	100	0	0	17.0	0.98	95	45.0	45.0	0.0
8	90	10		16.5	100	0	0	17.0	0.97	90	45.0	44.8	0.4
9	85	15		16.2	100	0	0	17.0	0.95	85	45.0	44.7	0.7
10	80	20		16.0	100	0	0	17.0	0.94	80	45.0	44.6	0.9
11	70	30		15.4	100	0	0	17.0	0.91	70	45.0	44.6	0.9
12	95		5	16.9	100	0	0	17.0	0.99	95	45.0	45.0	0.0
*13	60	40		14.9	100	0	0	17.0	0.88	60	45.0	44.4	1.3
*14	70	30		15.4	70	30	0	15.4	1.0	70	45.0	44.4	1.3
*15	70	30		15.4	0	0	100	14.2	1.09	70	45.0	内部電極と外部電極との熱膨張係数の差	—

\* を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである

## 【0112】

この表1から、比較例である試料番号1、2および15は、内部電極12を構成する金属元素の熱膨張係数を $\alpha_1$ 、外部電極15を構成する金属の熱膨張係数を $\alpha_2$ としたとき、熱膨張係数の比( $\alpha_1/\alpha_2$ )が1以上であったため、積層型圧電アクチュエータを連続駆動させると、内部電極12の熱膨張に加え、圧電磁器自体が寸法変化し、内部電極12と外部電極15の接合部分にかかる負荷が大きくなり、内部電極12と外部電極15間でスパークして連続駆動中に断線が発生した。また、試料番号14では上記接合部分にかかる負荷により、積層型圧電アクチュエータの実効変位量が小さくなつた。

## 【0113】

一方、比較例である試料番号13は、熱膨張係数の比( $\alpha_1/\alpha_2$ )が0.9より小さかつたため、内部電極12を構成する金属の熱膨張係数 $\alpha_1$ と外部電極15を構成する熱膨張係数 $\alpha_2$ との差が大きくなり、内部電極12と外部電極15との間で密着不良が生じて、積層型圧電素子の実効変位量が小さくなつた。

## 【0114】

これらに対して、本発明の実施例である試料番号3～12では、内部電極12と外部電極15の熱膨張係数の比( $\alpha_1/\alpha_2$ )が0.9以上1未満の範囲で形成した積層型圧電アクチュエータであったため、 $1 \times 10^9$ 回連続駆動させた後も、素子変位量が著しく低下することなく、積層型圧電アクチュエータとして必要とする実効変位量を有し、また、熱暴走や誤作動が生じない優れた耐久性を有した積層型圧電アクチュエータを作製できた。

## 【0115】

(実施例2) 上記の製法に加えて、内部電極12および外部電極15の金属組成を制御して作製された本発明の積層型圧電アクチュエータにおいて、中間層20の形成状態と外部電極15の主成分が内部電極を構成する割合と積層型圧電アクチュエータの連続駆動前後における素子変位量の変化率を測定した。

## 【0116】

なお、外部電極15の金属組成にガラスフリットを加えたものをペーストとして印刷焼き付けることにより、外部電極15を形成した。

## 【0117】

上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、170Vの直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に $45\mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電アクチュエータを室温で0～+170Vの交流電圧を $150\text{Hz}$ の周波数で印加して、 $1 \times 10^9$ 回まで連続駆動させた駆動試験を行つた。結果は表2に示すとおりである。

【表2】

No	内部電極構成金属				外部電極構成金属				中間層 ある=○ 無い=X	外部電極主 成分が内部 電極を構成 する割合 (質量%)	初期状態の 変位量 ( $\mu\text{m}$ ) =A	連続駆動後 ( $1 \times 10^9$ 回) 最大変位量 ( $\mu\text{m}$ ) =B	初期状態に対する 連続駆動後の 変位量変化率(%) = $  (A-B) / A \times 100  $
	Ag (質量%)	Pd (質量%)	Cu (質量%)	Ni (質量%)	Ag (質量%)	Pd (質量%)	Cu (質量%)	Ni (質量%)					
1	99.99	0.01	0	0	100	0	0	0	○	100	45.0	44.7	0.7
2	99.9	0.1	0	0	100	0	0	0	○	100	45.0	44.8	0.4
3	99	1	0	0	100	0	0	0	○	99	45.0	44.9	0.2
4	98	2	0	0	100	0	0	0	○	98	45.0	45.0	0.0
5	95	5	0	0	100	0	0	0	○	95	45.0	45.0	0.0
6	90	10	0	0	100	0	0	0	○	90	45.0	44.8	0.4
7	85	15	0	0	100	0	0	0	○	85	45.0	44.7	0.7
8	80	20	0	0	100	0	0	0	○	80	45.0	44.6	0.9
9	0	0	100	0	10	0	90	0	○	100	45.0	44.9	0.2
10	0	0	99.9	0.1	0	0	100	0	○	99.9	45.0	45.0	0.0
11	0	0	0	100	0	0	10	90	○	100	45.0	44.8	0.4
*12	0	0	100	0	100	0	0	0	X	0	45.0	—	—
*13	100	0	0	0	0	0	100	0	X	0	45.0	—	—
												内部電極と外部 電極との間でス パークして破壊	—
												内部電極と外部 電極との間でス パークして破壊	—

\*を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである

### 【0118】

この表2から、比較例である試料番号12および13は、中間層を形成しなかったため、また、内部電極12を構成する金属組成と外部電極15を構成する金属組成が類似していなかったので、内部電極12と外部電極15の接合部分にかかる負荷が大きくなり、内部電極と外部電極間でスパークして連続駆動中に断線が発生した。

### 【0119】

これらに対して、本発明の実施例である試料番号1～11は、中間層を形成したため、また、内部電極12を構成する金属組成と外部電極15を構成する金属組成が類似していたので、 $1 \times 10^9$ 回連続駆動させた後でも、素子変位量が著しく低下することなく、積層型圧電アクチュエータとして必要とする実効的な変位量を有し、また、熱暴走や誤作動が生じない優れた耐久性を有した積層型圧電アクチュエータを作製できた。

### 【0120】

(実施例3) 上記の製法において、様々な電極材料組成で形成した内部電極12を有する積層型圧電アクチュエータにおいて、積層型圧電アクチュエータの連続駆動中における素子変位量の最大変化率を測定し、内部電極12の電極材料組成と積層型圧電アクチュエータの連続駆動による劣化の度合との関連について検証した。

### 【0121】

ここで、劣化の度合とは、積層型圧電アクチュエータを任意の回数で駆動中の最大素子変位量(連続駆動中の最大素子変位量)を測定し、さらに、上記の積層型圧電アクチュエータを所定の回数で駆動させた後の素子変位量(連続駆動後の素子変位量)を測定して、該連続駆動後の素子変位量が前記連続駆動中の最大素子変位量に対して変化した割合で示している。これにより、任意の回数で駆動中の積層型圧電アクチュエータを所定回数で連続駆動させたことによって引き起こされる劣化の様子を確認することができる。

### 【0122】

上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、170Vの直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に $4.5 \mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電アクチュエータに室温で0～+170Vの交流電圧を150Hzの周波数で印加して、 $1 \times 10^9$ 回まで連続駆動させた駆動試験を行った。結果は表2に示すとおりである。

【表3】

No	内部電極金属中のPd (質量%)	内部電極金属中のAg (質量%)	内部電極金属中のCu (質量%)	内部電極金属中のNi (質量%)	初期状態に対する 連続駆動後の 変位置変化率(%)	劣化の度合(%)
1	0	100	0	0	マイグレーションで破損	—
2	0.001	99.999	0	0	0.7	0.22
3	0.01	99.99	0	0	0.7	0.22
4	0.1	99.9	0	0	0.4	0.22
5	0.5	99.5	0	0	0.2	0.00
6	1	99	0	0	0.2	0.00
7	2	98	0	0	0	0.00
8	4	95	1	0	0	0.00
9	5	95	0	0	0	0.00
10	8	92	0	0	0	0.00
11	9	91	0	0	0.2	0.00
12	9.5	90.5	0	0	0.2	0.00
13	10	90	0	0	0.4	0.22
14	15	85	0	0	0.7	0.22
15	0	0	100	0	0.2	0.00
16	0	0	99.9	0.1	0	0.00
17	0	0	0	100	0.4	0.22
18	20	80	0	0	0.9	0.45

## 【0123】

この表3から、試料番号1は内部電極12を銀100%で形成したため、シルバー・マイグレーションが起こり、内部電極12と外部電極15の接合部分にかかる負荷が大きくなり、内部電極12と外部電極15間でスパークして連続駆動中に断線が発生したため、連続駆動が困難となった。

## 【0124】

また、試料番号18、19は内部電極12中の金属組成物において、VIII族金属の含有量が15質量%を超えており、また、Ib族金属の含有量が85質量%未満であったため、連続駆動によって劣化が増大して、積層型圧電アクチュエータの耐久性が低下した。

## 【0125】

これらに対して、試料番号2～16では内部電極12中の金属組成物がVIII族金属の含有量をM1（質量%）、Ib族金属の含有量をM2（質量%）としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足する金属組成物を主成分としたため、内部電極12の比抵抗を小さくでき、連続駆動させても内部電極12で発生する発熱を抑制できたので、素子変位量が安定した積層型アクチュエータを作製できた。

## 【0126】

なお、本発明は、上記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更を行うことは何等差し支えない。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0127】

【図1】本発明の積層型圧電素子を示すもので、(a)は斜視図、(b)は圧電体層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図である。

【図2】図1(a)のA-A'線に沿った縦断面図の要部拡大図である。

【図3】本発明の噴射装置を示す側面図である。

## 【符号の説明】

## 【0128】

11···圧電体

12···内部電極

13···積層体

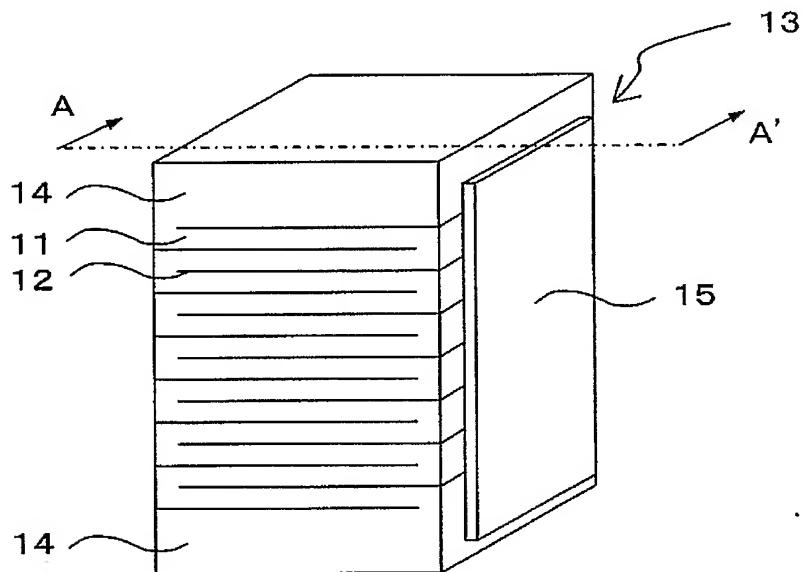
14···不活性層

15···外部電極

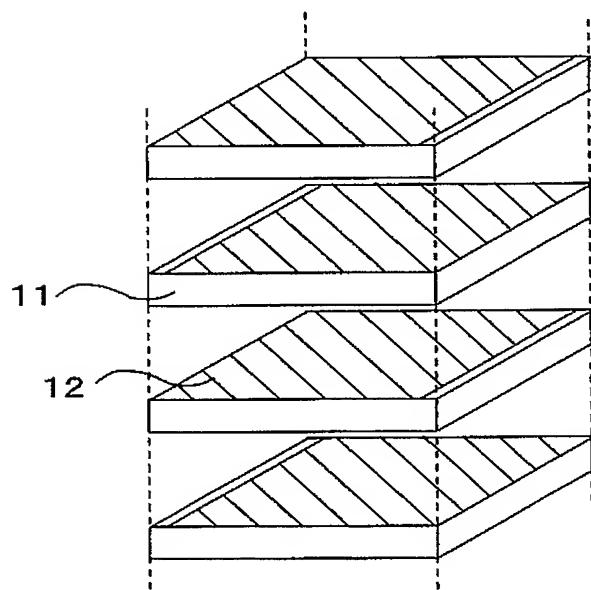
- 2 0 . . . 中間層
- 3 1 . . . 収納容器
- 3 3 . . . 噴射孔
- 3 5 . . . バルブ
- 4 3 . . . 圧電アクチュエータ

【書類名】 図面  
【図1】

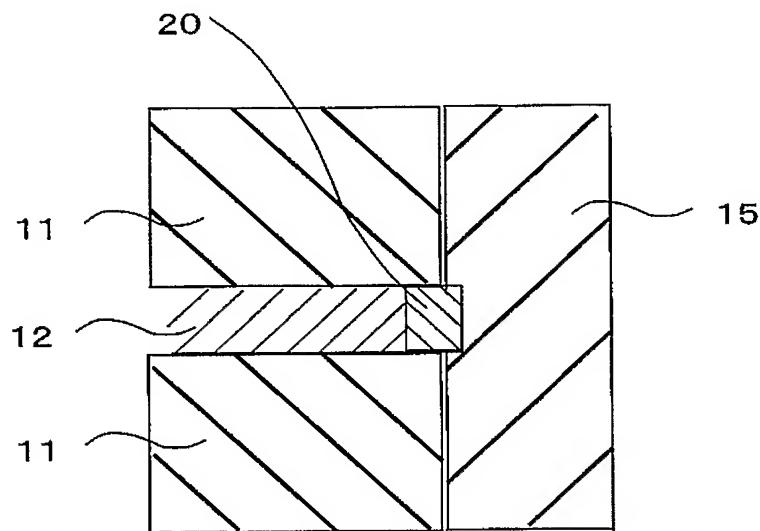
(a)



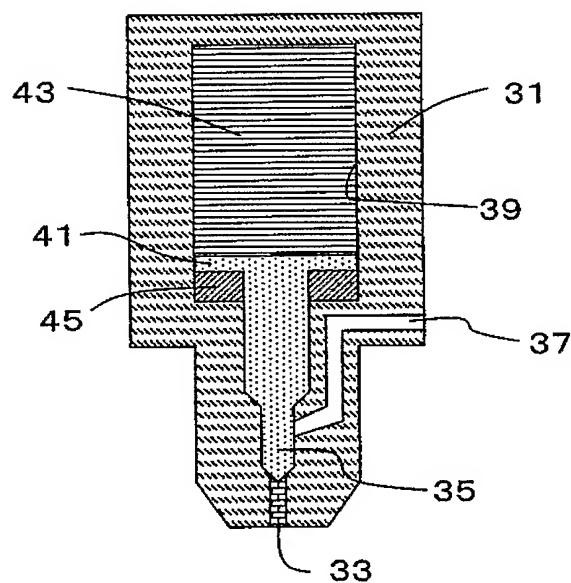
(b)



【図2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】連続駆動させても、所望の変位量が実効的に変化しないために、装置が誤作動することなく、耐久性に優れた高信頼性の積層型圧電素子およびこれを用いた噴射装置を提供する。

【解決手段】少なくとも1つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、内部電極を構成する金属元素の熱膨張係数を $\alpha_1$ 、外部電極を構成する金属の熱膨張係数を $\alpha_2$ としたとき、熱膨張係数の比 $(\alpha_1 / \alpha_2)$ を0.9以上1未満とする。

【選択図】図1

特願 2004-076098

出願人履歴情報

識別番号

[000006633]

1. 変更年月日

1998年 8月21日

[変更理由]

住所変更

住所

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

氏名

京セラ株式会社